

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-138252

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
C08G 61/12
G02F 1/13357
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-334337

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2001

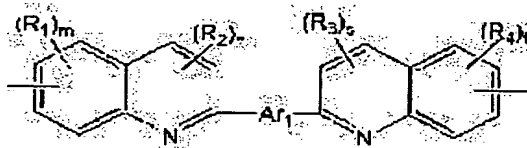
(72)Inventor : NOGUCHI MASANOBU
TSUBATA YOSHIKI
DOI HIDEJI

(54) POLYMERIC FLUORESCENT SUBSTANCE AND POLYMERIC FLUORESCENT DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel polymeric fluorescent substance made of a copolymer containing a repeating unit derived from a bis (2-quinoliny) arene and a polymeric LED using the same.

SOLUTION: The polymeric fluorescent substance emits fluorescence in the solid state, has a number-average molecular weight of 103-108, and contains a repeating unit, wherein the repeating unit is represented by formula (1) [wherein Ar1 is an arylene or the like, R1-R4 are each an alkyl group or the like, m and t are each an integer of 0-3, and n and s are each an integer of 0-2] and formula (2): -Ar2- [wherein Ar2 is an arylene or the like]. The polymeric LED is a polymeric fluorescent device having a fluorescent layer between a pair of electrodes composed of an anode and a cathode at least one of which is transparent or translucent, wherein the fluorescent layer contains the polymeric fluorescent substance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-138252

(P 2003-138252A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003. 5. 14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K	11/06	6 8 0	2H091
C 0 8 G	61/12		3K007
G 0 2 F	1/13357		4J032
H 0 5 B	33/14		B

審査請求 未請求 請求項の数 1 2 O L

(全 1 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-334337 (P2001-334337)

(22) 出願日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 津幡 義昭

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

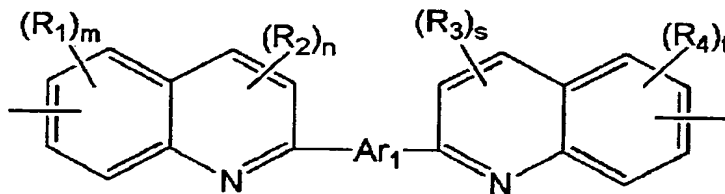
弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子

(57) 【要約】

【課題】 ビス(2-キノリニル)アレーン類に由来する繰返し単位を含む共重合体からなる新規な高分子蛍光体およびそれを用いた高分子LEDを提供する。 *



(1)

[Ar₁はアリーレン等。R₁~R₄は、アルキル基等。
m、tは、0~3の整数。n、sは、0~2の整数。]

- Ar₂ -

(2)

[Ar₂は、アリーレン等]

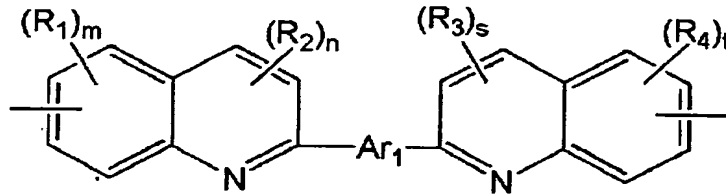
* 【解決手段】 (1) 固体状態で蛍光を有し、数平均分子
量が10³~10⁸であり、繰返し単位を有する高
分子蛍光体であって、繰返し単位として、式(1)、
(2)で示される繰返し単位を含む高分子蛍光体。

(2) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の
陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高
分子発光素子であって、該発光層が上記高分子蛍光体を含
む高分子LED。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であり、繰返し単位を*

*有する高分子蛍光体であって、繰返し単位として、下記式(1)および式(2)で示される繰返し単位をそれぞれ1種類以上含むことを特徴とする高分子蛍光体。



..... (1)

【ここで、 Ar_1 は、アリーレン基または2価の複素環化合物基である。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 m 、 t は、それぞれ独立に0~3の整数である。 n 、 s は、それぞれ独立に0~2の整数である。 m が2以上の場合、複数ある R_1 は同一でも異なってもよい。 n が2以上の場合、複数ある R_2 は同一でも異なってもよい。 s が2以上の場合、複数ある R_3 は同一でも異なってもよい。 t が2以上の場合、複数ある R_4 は同一でも異なってもよい。また、 R_1 、 R_2 が連結して環を形成していてもよい。また、 R_3 、 R_4 が連結して環を形成していてもよい。さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。】

— Ar_2 — (2)

【ここで、 Ar_2 は、アリーレン基、2価の複素環化合物基またはヘテロ原子を含む2価の基である。】

【請求項2】 請求項1記載の高分子蛍光体であって、該高分子蛍光体に含まれる式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計が該高分子蛍光体の有する全繰返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)で示される繰返し単位の合計が、式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計の5モル%以上99モル%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子蛍光体。

【請求項3】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも蛍光層を有する高分子発光素子であって、該蛍光層が請求項1または2記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項4】 少なくとも一方の電極と蛍光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けたことを特

10 徴とする請求項3記載の高分子発光素子。

【請求項5】 少なくとも一方の電極と蛍光層との間に該電極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けたことを特徴とする請求項3記載の高分子発光素子。

【請求項6】 陰極と蛍光層との間に、該蛍光層に隣接して電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項3~5のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項7】 陽極と蛍光層との間に、該蛍光層に隣接して正孔輸送層を設けたことを特徴とする請求項3~5のいずれかに記載の高分子発光素子。

20 【請求項8】 陰極と蛍光層との間に、該蛍光層に隣接して電子輸送層、および陽極と蛍光層との間に、該蛍光層に隣接して正孔輸送層を設けたことを特徴とする請求項3~5のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項9】 請求項3~8のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項10】 請求項3~8のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

30 【請求項11】 請求項3~8のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項12】 請求項3~8のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

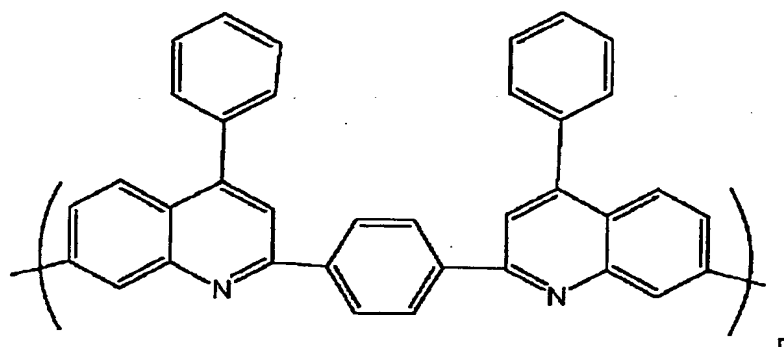
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDとすることがある。）に関する。

40 【0002】

【従来の技術】 高分子量の発光材料（高分子蛍光体）は低分子系のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、例えば、ビス（2-キノリニル）アリーレン類に由来する繰返し単位からなる単独重合体である下式のような高分子蛍光体が知られている（マクロモレキュールズ（Macromolecules）1999、32、7422-7429）。



【0003】

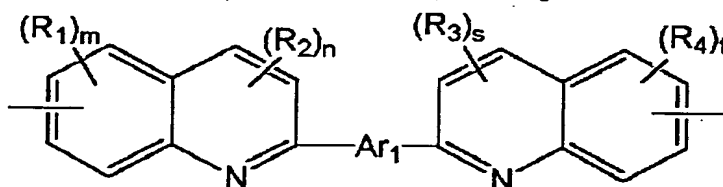
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ビス(2-キノリニル)アレーン類に由来する繰返し単位を含む共重合体からなる高分子蛍光体およびそれを用いた高分子LEDは知られていなかった。本発明の目的は、ビス(2-キノリニル)アレーン類に由来する繰返し単位を含む共重合体からなる新規な高分子蛍光体およびそれを用いた高分子LEDを提供することにある。*

*【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

〔1〕 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^6$ であり、繰返し単位を有する高分子蛍光体であって、繰返し単位として、下記式(1)および式(2)で示される繰返し単位をそれぞれ1種類以上含む高分子蛍光体に関するものである。

【0005】



..... (1)

〔ここで、 Ar_1 は、アリーレン基または2価の複素環化合物基である。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 m 、 t は、それぞれ独立に0~3の整数である。 n 、 s は、それぞれ独立に0~2の整数である。 m が2以上の場合、複数ある R_1 は同一でも異なってもよい。 n が2以上の場合、複数ある R_2 は同一でも異なってもよい。 s が2以上の場合、複数ある R_3 は同一でも異なってもよい。 t が2以上の場合、複数ある R_4 は同一でも異なってもよい。また、 R_1 、 R_2 が連結して環を形成していてもよい。また、 R_3 、 R_4 が連結して環を形成していてもよい。さらに、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。〕

— Ar_2 — (2)

〔ここで、 Ar_2 は、アリーレン基、2価の複素環化合物基またはヘテロ原子を含む2個の基である。〕

【0006】また、本発明は、〔2〕少なくとも一方が

透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子において、該発光層が上記〔1〕の高分子蛍光体を含む高分子発光素子に関するものである。

30 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^6$ であり、繰返し単位を有する高分子蛍光体であって、繰返し単位として、上記式(1)および式(2)で示される繰返し単位をそれぞれ1種類以上含む。

【0008】式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計が高分子蛍光体に含まれる全繰返し単位の50モル%以上であることが素子の発光効率の点から好ましい。また溶解性、耐熱性の点から式(1)で示される繰返し単位の合計が、式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計の5モル%以上99モル%以下であることが好ましく、5モル%以上70モル%以下であることがより好ましい。式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計が全繰返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)で示される繰返し単位の合計が、式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計の5モル%以上99モル%以下であることがさらに好ましく、式(1)および式(2)で示される繰返し単位の合計が全繰返し単位の50モル%以上

であり、かつ式(1)で示される繰り返し単位の合計が、式(1)および式(2)で示される繰り返し単位の合計の5モル%以上70モル%以下であることが特に好ましい。

【0009】式(1)の繰り返し単位において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

【0010】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0011】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0012】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0013】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素

数は通常1~60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、*i*-プロピルシリル基、ブチルシリル基、*i*-ブチルシリル基、*t*-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、*i*-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

【0014】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1~40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0015】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリール基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニル基、 C_1 ~ C_{12} アルコキシフェニル基(C_1 ~ C_{12} は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 C_1 ~ C_{12} アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 C_1 ~ C_{12} アルコキシフェニル基、 C_1 ~ C_{12} アルキルフェニル基が好ましい。

【0016】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールオキシ基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 C_1 ~ C_{12} アルコキシフェノキシ基、 C_1 ~ C_{12} アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオ

キシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0017】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールシリル基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルジメチルシリル基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)メチルシリル基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)メチルシリル基、1-ナフチルジメチルシリル基、2-ナフチルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルジメチルシリル基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)メチルシリル基が好ましい。

【0018】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0019】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールアルキル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0020】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0021】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールアルキルシリル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基が好ましい。

【0022】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールアルキルアミノ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基が好ましい。

【0023】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールアルケニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、具体的には、フェニル-エテニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル-エテニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル-エテニル基、1-ナフチル-エテニル、2-ナフチル-エテニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル-エテニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル-エテニル基が好ましい。

【0024】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 におけるアリールアルキニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、具体的には、フェニル-エチニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル-エチニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル-エチニル基、1-ナフチル-エチニル、2-ナフチル-エチニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル-エチニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル-エチニル基が好ましい。

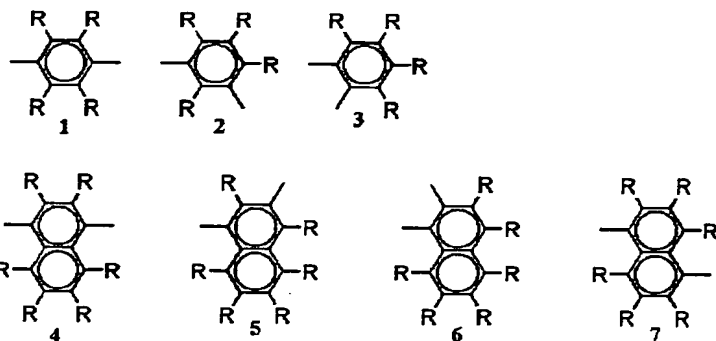
【0025】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 における1価の複素環化合物基は、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ビリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルビリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ビリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルビリジル基が好ましい。

【0026】上記式(1)の Ar_1 は、アリーレン基または2価の複素環化合物基である。該 Ar_1 はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環化合物基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。 Ar_1 が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。該置換基のうちシアノ基以外の置換基の例は、上記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 と同様である。

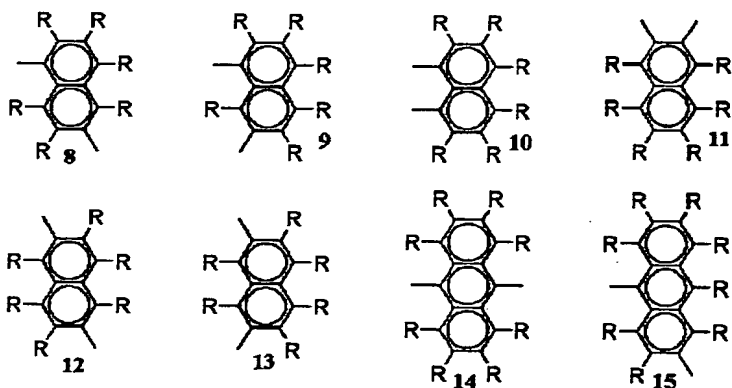
【0027】本発明において、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた残りの原子団である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつものの、独立したベンゼン環または縮合環が2個以上直接ま

たはビニレン基等を介して結合したものが含まれる。アリーレン基は、通常炭素数6～60程度であり、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセニレン基（下図の式14～19）、ビフェニレン基（下図の式20～25）、トリフェニレン基（下図の式26～28）、縮合*

*環化合物基（下図の式29～38）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンジイル基（下図の式36～38）が好ましい。なお、アリーレン基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。
【0028】

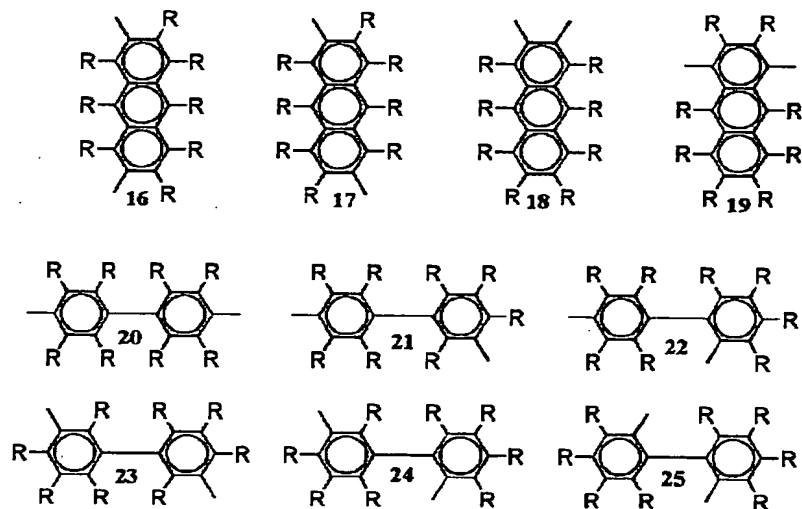


【0029】



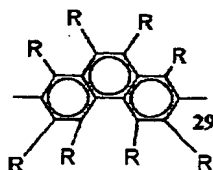
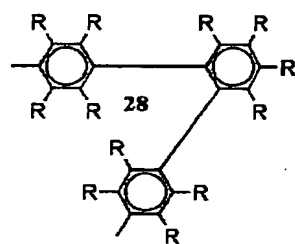
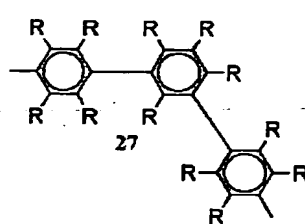
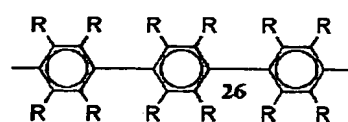
【0030】

30

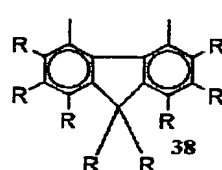
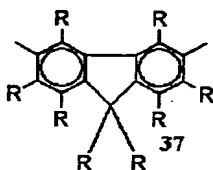
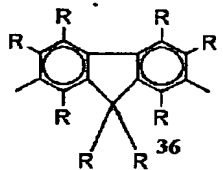
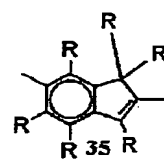
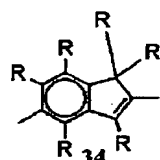
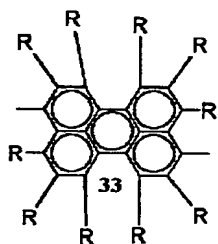
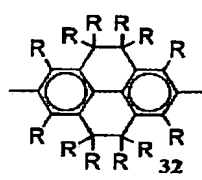
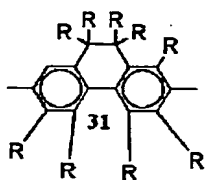
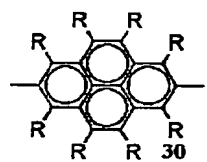


【0031】

11



【0032】



本発明において、2価の複素環化合物基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常2～60程度である。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

【0033】2価の複素環化合物基としては、例えば、以下のものが挙げられる。ヘテロ原子として、窒素を含む基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビビリジンジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）など。

【0034】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式7

9～93）。

【0035】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環化合物基：（下図の式94～98）が挙げられる。

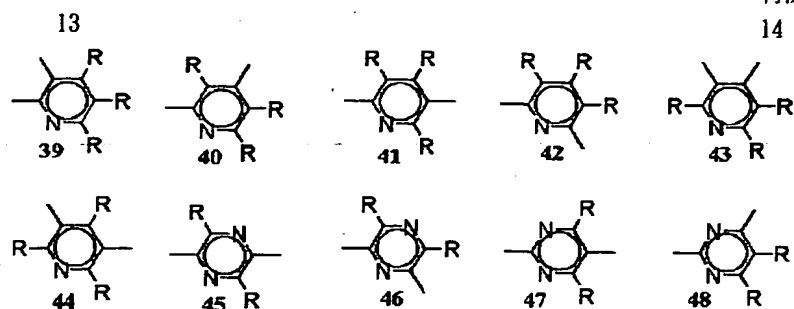
【0036】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環化合物基：（下図の式99～108）が挙げられる。

【0037】オキサジアゾール基：（下図の式109）

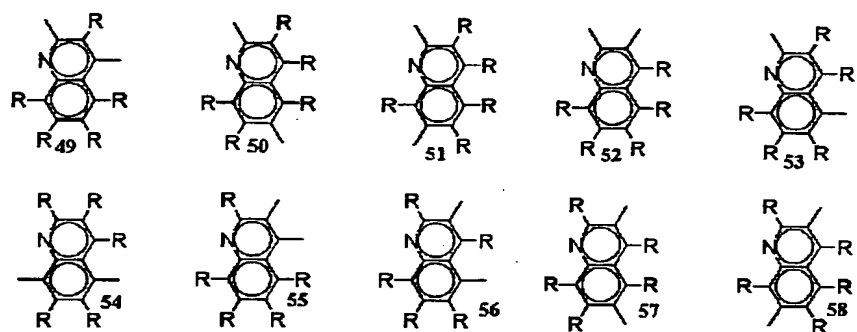
【0038】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環化合物基でそのヘテロ原子のα位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：（下図の式109～110）が挙げられる。

【0039】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環化合物基でそのヘテロ原子のα位でフェニル基に結合している基：（下図の式111～117）が挙げられる。

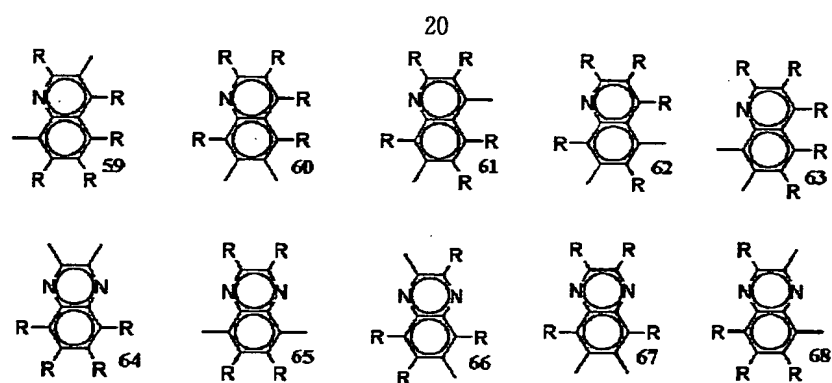
【0040】



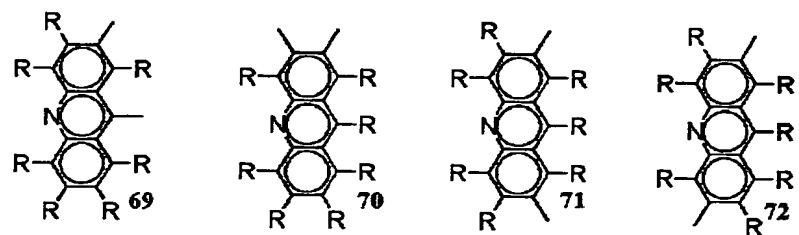
【0041】



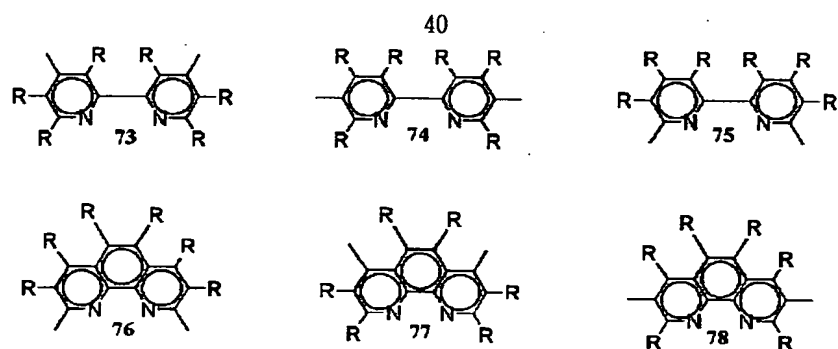
【0042】



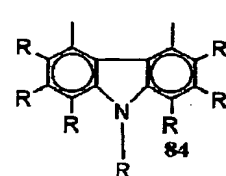
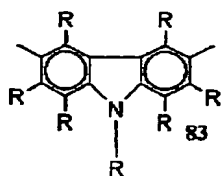
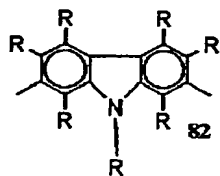
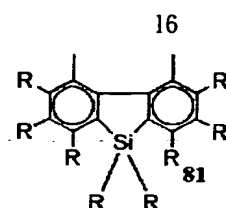
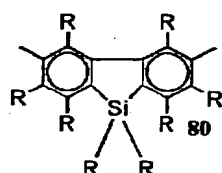
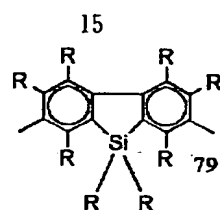
【0043】



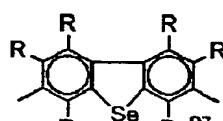
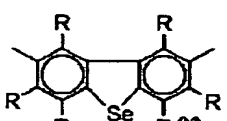
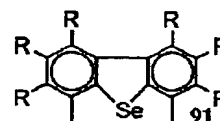
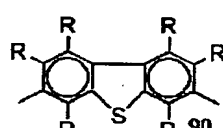
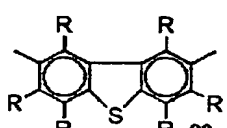
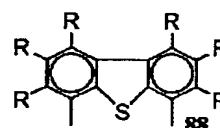
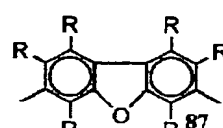
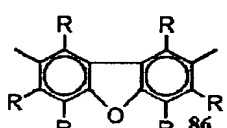
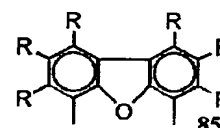
【0044】



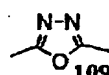
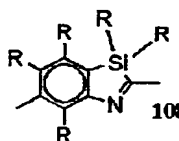
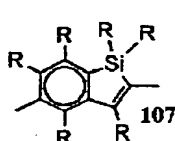
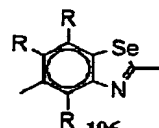
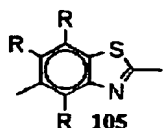
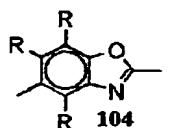
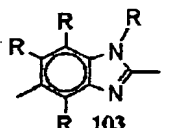
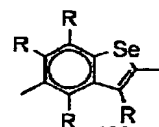
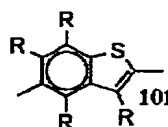
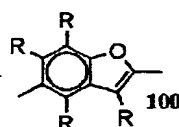
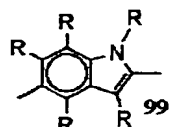
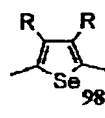
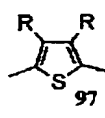
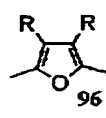
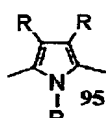
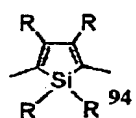
【0045】



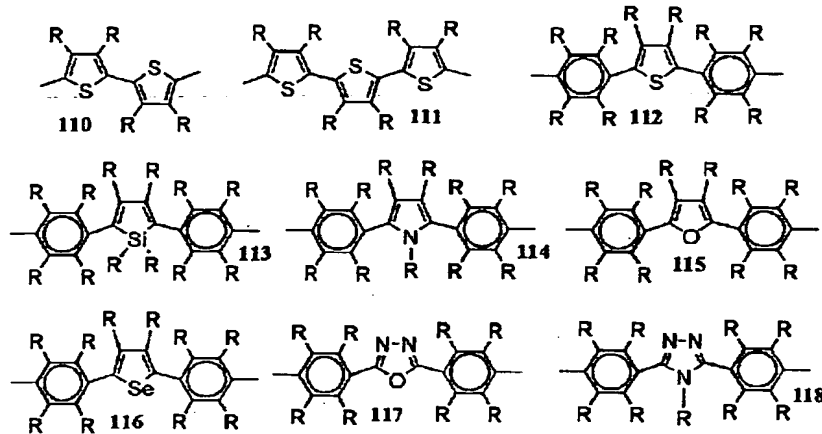
【0046】



【0047】

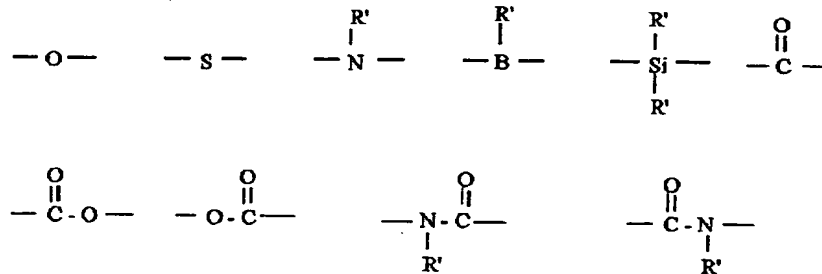


【0048】



ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。Rのうち水素原子、シアノ基以外の置換基の例は、上記R₁、R₂、R₃、R₄と同様である。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。溶媒への溶解性を高めるためには、置換基を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0049】前記R₁~R₄、上記Rがアルキル鎖を含む*



ここで、R'としては、例えば、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数2~60の複素環化合物基が挙げられる。

【0051】上記式(1)で示される繰返し単位のうち、置換基R₁、R₂、R₃、R₄として、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環化合物基を有するものが好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基を有するものが特に好

*基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁~C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、Ar₁の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。また、複数のRが連結して環を形成していてもよい。さらに、前記R₁~R₄、上記Rがアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。ヘテロ原子を含む基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

【0050】

ましい。

【0052】上記式(2)のAr₂は、アリーレン基、2価の複素環化合物基またはヘテロ原子を含む2個の基である。

【0053】該Ar₂はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環化合物基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。該Ar₂が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてよい。該置換基のうちシアノ基以外の置換基の例は、

上記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 と同様である。

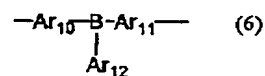
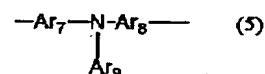
【0054】アリーレン基、2価の複素環化合物基は上記式(1)の Ar_1 におけるものと同様な基である。該 Ar_2 として具体的には、上記式(1)における Ar_1 と同様な基が例示される。中でも、フェニレン基(例えば、上図の式1~3)、ナフタレンジイル基(上図の式4~13)、アントラセニレン基(上図の式14~19)、ピフェニレン基(上図の式20~25)、トリフェニレン基(上図の式26~28)、縮合環化合物基(上図の式29~38)、ピリジンジイル基(上図の式39~44)、キノキサリンジイル基(上図の式64~68)などが好ましい。フェニレン基、ピフェニレン基、フルオレンジイル基(上図の式36~38)が、更に好ましい。

【0055】 Ar_2 の中で、ヘテロ原子を含む2価の基とは、アリーレン基および2価の複素環化合物基から選ばれる2個以上の基とヘテロ原子1個以上とからなり、アリーレン基および2価の複素環化合物基から選ばれる2個以上の基がヘテロ原子を介して結合してなる2価の基をいう。ヘテロ原子を含む2価の基において、ヘテロ原子としては2価または3価のヘテロ原子が挙げられる。2価のヘテロ原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子が挙げられ、3価のヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、ホウ素原子が挙げられ、これらは2個以上含まれていてもよい。ヘテロ原子を含む2価の基としては、例えば、アリーレン基および2価の複素環化合物基から選ばれる2個の基の結合手のうちそれぞれ一つが1個のヘテロ原子を介して結合してなる2価の基(A)；アリーレン基および2価の複素環化合物基から選ばれる3個の基と、2個のヘテロ原子とからなり、該アリーレン基および2価の複素環化合物基から選ばれる3個の基のうち1個の基の二つの結合手が、それぞれヘテロ原子を介し

て、残りの2個の基のいずれかの結合手の一つと結合してなる2価の基(B)

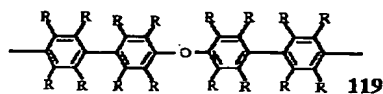
但しヘテロ原子が3価のヘテロ原子の場合、該ヘテロ原子の残りの結合手はアリール基または1価の複素環化合物基と結合している。

【0056】上記2価の基(A)としては、例えば、下式(3)~(6)で示される基が挙げられる。下式(3)または(4)で示される基としては、具体的には、酸素原子や硫黄原子で結合した芳香族エーテル・チオエーテル化合物基としては下図の(式119と式120)が挙げられる。また下式(5)または(6)で示される基としては、具体的には、下図の(式121、式123、式125)が挙げられる。なお2価の基(B)においてアリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、1価の複素環化合物基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいう。

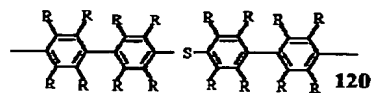


(式中、 $Ar_3 \sim Ar_8$ 、 Ar_{10} 、 Ar_{11} はアリーレン基または2価の複素環化合物基を示す。 Ar_9 、 Ar_{12} はアリール基または1価の複素環化合物基を示す。)

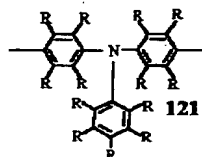
【0057】2価の基(B)として具体的には、下図の(式122、式124、式126)が挙げられる。



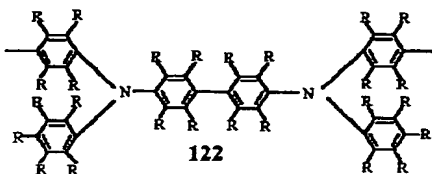
119



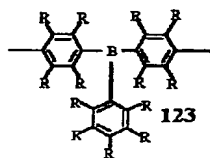
120



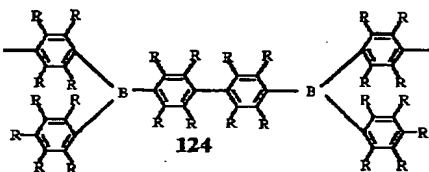
121



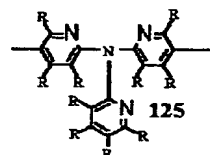
122



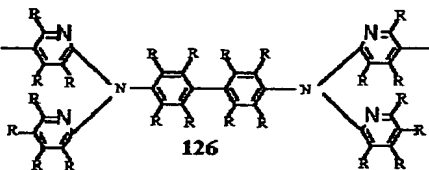
123



124



125



126

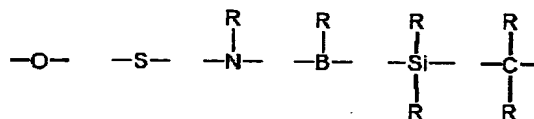
【0058】上図でRは、前述と同じである。

【0059】式(1)と式(2)の組み合わせとしては、式(1)で、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 として、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基を少なくとも一種以上有するものと、(2)式のフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレン-ジイル基(上図の式36~38)との組み合わせが特に好ましい。

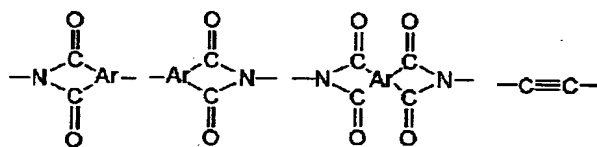
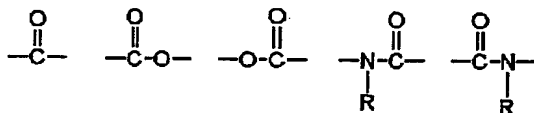
【0060】本発明の高分子蛍光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されているものが好ましく、また、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造であっても良い。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0061】なお、該高分子蛍光体において、式(1)、式(2)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、ビニレンや非共役部分で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらのビニレンや非共役部分が含まれていてもよい。上記非共役部分を含む結合構造としては、以下に示すもの、以下に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6~60個の炭化水素基を示す。

【0062】



30



【0063】また、本発明の高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やアンドリマーも含まれる。

【0064】また、高分子LEDの発光材料として用いる場合は、薄膜からの発光を利用するので該高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフ

50

ラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、*n*-ブチルベンゼン、ジオキサンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0065】本発明の高分子蛍光体は、数平均分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^6$ であり、該蛍光体の有する繰り返し構造の合計数は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは $10 \sim 10000$ 、さらに好ましくは $20 \sim 10000$ 、特に好ましくは $30 \sim 5000$ である。

【0066】本発明の高分子蛍光体は、ビス(2-キノリニル)アレーン類に由来する繰り返し単位を含む共重合体からなる新規な高分子蛍光体であり、単独重合体からなる高分子蛍光体に比べて、有機溶媒に対する溶解性に優れる、蛍光が強い等の優れた性能を有する。

【0067】本発明の高分子蛍光体の合成法としては、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、ゼロ価ニッケル錯体触媒により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。これらのうち、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、ゼロ価ニッケル錯体触媒により重合する方法が、反応制御が容易であり、好ましい。

【0068】本発明の高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。

【0069】次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDは、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子であって、該発光層が本発明の高分子蛍光体を含むことを特徴とする。

【0070】また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0071】例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極/発光層/陰極
- b) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極
- c) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極

d) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
(ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0072】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

【0073】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【0074】積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0075】本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0076】例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極/電荷注入層/発光層/陰極
- f) 陽極/発光層/電荷注入層/陰極
- g) 陽極/電荷注入層/発光層/電荷注入層/陰極
- h) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/陰極
- i) 陽極/正孔輸送層/発光層/電荷注入層/陰極
- j) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電荷注入層/陰極
- k) 陽極/電荷注入層/発光層/電子輸送層/陰極
- l) 陽極/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- m) 陽極/電荷注入層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- n) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
- o) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- p) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる

電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0077】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

【0078】通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0079】ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【0080】電荷注入層の膜厚としては、例えば 1 nm ～ 100 nm であり、 2 nm ～ 50 nm が好ましい。

【0081】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0082】本発明の高分子LEDは、少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けたものであってもよい。膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0083】具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

q) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/陰極

r) 陽極/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

s) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

t) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/陰極

u) 陽極/正孔輸送層/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

v) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

w) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/電子輸送層/陰極

x) 陽極/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

y) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

z) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

aa) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

ab) 陽極/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/膜厚 2 nm 以下の絶縁層/陰極

高分子LED作成の際に、本発明の有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0084】発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1 nm から $1 \mu\text{m}$ であり、好ましくは 2 nm ～ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ～ 200 nm である。

【0085】本発明の高分子LEDにおいては、発光層に上記高分子蛍光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、上記高分子蛍光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子蛍光体を含む発光層と積層されていてもよい。

【0086】該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0087】具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0088】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニル

カルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ボリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0089】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0090】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ボリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0091】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0092】ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0093】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0094】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0095】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロ

エタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0096】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0097】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0098】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0099】本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0100】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0101】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフ

エニリル) - 5 - (4-tert-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール、ベンゾキノ、アントラキノ、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0102】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0103】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0104】溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0105】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0106】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0107】本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基

板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0108】本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0109】陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm~1μmであり、さらに好ましくは50nm~500nmである。

【0110】また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよい。

【0111】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロビウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0112】陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm~1μmであり、さらに好ましくは50nm~500nmである。

【0113】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート

法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着していてもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0114】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スプレーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか 1 つ以上の方策をとることが好ましい。

【0115】本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置にドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトに用いることができる。

【0116】本発明の高分子 LED を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に On/Off できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT などと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0117】さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることがで

きる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0118】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

10 【0119】実施例 1

<高分子蛍光体 1 の合成> 2, 7-ジブプロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン 0.548 g と 1, 4-ビス (4-フェニル-6-クロロキノリン-2-イル) ベンゼン 0.553 g と 1, 5-シクロオクタジエン 0.866 g と 2, 2'-ビピリジル 0.624 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気した N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 20 ml を加えた。次に、この混合溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を 1.10 g 加え、室温で 10 分間攪拌した後、70℃で 20 時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水 10 ml / メタノール 50 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液中にそそぎ込んだ。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、溶媒を除去し、固形物を回収した。この固形物をアセトンで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体 0.10 g を得た。この重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、 6.8×10^3 であった。また、元素分析の結果、この重合体の窒素含有量は 2.4% であった。この重合体を高分子蛍光体 1 と呼ぶことにする。

【0120】実施例 2

<高分子蛍光体 2 の合成> 2, 7-ジブプロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン 0.79 g と 1, 4-ビス (4-フェニル-6-クロロキノリン-2-イル) ベンゼン 0.088 g と 1, 5-シクロオクタジエン 0.432 g と 2, 2'-ビピリジル 0.558 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気した N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 20 ml を加えた。次に、この混合溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を 0.96 g 加え、室温で 10 分間攪拌した後、70℃で 16 時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水 10 ml / メタノール 200 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液中にそそぎ込んだ。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解し

た。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、溶媒を除去し、固形物を回収した。この固形物をエタノールで洗浄、引き続きアセトンで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体0.3gを得た。この重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、 8.2×10^3 であった。また、元素分析の結果、この重合体の窒素含有量は0.8%であった。この重合体を高分子蛍光体2と呼ぶ。

【0121】実施例3

<高分子蛍光体3の合成> 1, 4-ジブプロモ-2, 5-ジ(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン0.79gと1, 4-ビス(4-フェニル-6-クロロキノリン-2-イル)ベンゼン0.088gと1, 5-シクロオクタジエン0.432gと2, 2'-ビピリジル0.558gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)20mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.96g加え、室温で10分間攪拌した後、70℃で16時間反応した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール200ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込んだ。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、溶媒を除去し、固形物を回収した。この固形物をエタノールで洗浄、引き続いてアセトンで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体0.3gを得た。この重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、 3.5×10^3 であった。また、元素分析の結果、この重合体の窒素含有量は1.3%であった。この重合体を高分子蛍光体3と呼ぶ。

【0122】実施例4

<高分子蛍光体4の合成> 1, 4-ジクロロ-2-デシルオキシベンゼン0.55gと1, 4-ビス(4-フェ*

*ニル-6-クロロキノリン-2-イル)ベンゼン1.0gとN, N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-N, N'-ビス(4-ブROMフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン0.61gと2, 2'-ビピリジル2.2gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(THF)(脱水)120mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を4.0g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水30ml/メタノール150ml/イオン交換水150ml混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、アルミナカラムを通過させることにより精製した。次に、この溶液をメタノール中に注ぎ込み、再沈することにより生成した固形物を回収した。この固形物をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体0.5gを得た。この重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、 4.6×10^4 であった。この重合体を高分子蛍光体4と呼ぶことにする。

【0123】<蛍光特性の評価> 高分子蛍光体1の0.4wt%クロロホルム溶液を石英上にスピンコートして高分子蛍光体1、2、3の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとを、それぞれ紫外可視吸収分光光度計(日立製作所UV3500)および蛍光分光光度計(日立製作所850)を用いて測定した。蛍光強度の算出には、350nmで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、350nmでの吸光度で割ることにより蛍光強度の相対値を求めた。結果を以下に示す。

【表1】

高分子蛍光体	蛍光ピーク波長 (nm)	蛍光強度の相対値
1	476	2.9
2	444	1.1
3	458	1.1
4	560	0.3

【0124】<素子の作成および評価> スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron)を用いてスピンコートにより50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で120℃で10分間乾燥した。次に、高

分子蛍光体1の1.5wt%トルエン溶液を用いてスピンコートにより約70nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極バッファ層として、フッ化リチウムを0.4nm、陰極として、カルシウムを25nm、次いでアルミニウムを40nm蒸着して、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空

度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であった。得られた素子に電圧を引加することにより、高分子蛍光体1からのEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。発光効率は最大約 0.5 cd/A であった。

【0125】

【発明の効果】本発明の高分子蛍光体は、ビス(2-キノリニル)アレーン類に由来する繰返し単位を含む共重合体からなる新規な高分子蛍光体である。本発明の高*

*分子蛍光体は、高分子LEDやレーザー用色素として好適に用いることができる。また、該高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。したがって、該高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 土居 秀二
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H091 FA45Z FB12 LA30
3K007 AB03 AB06 DB03
4J032 BA12 BA25 BB06 BB09 BC03
CG03